МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE



УДК 621.891 DOI 10.12737/16067

Влияние природы органической компоненты на триботехнические свойства системы «бронза-водный раствор карбоновой кислоты-сталь» *

В. Э. Бурлакова[1], А. А. Новикова[2], А. А. Калиниченко[3], Е. Г. Дроган[4] **

[1,2,4] Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

[3] Южный Региональный Центр судебной экспертизы Министерства юстиции России (ФБУ ЮРЦСЭ МЮ), г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Effect of organic component nature on tribological properties of “bronze-aqueous solution of carboxylic acid-steel” system***

V. E. Burlakova[1], A. A. Novikova[2], A. A. Kalinichenko[3], E. G. Drogan[4]**

[1,2,4] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

[3] Southern Regional Forensic Centre of the Ministry of Justice, Rostov-on-Don, Russian Federation

Целью работы являлось исследование влияния природы карбоновых кислот на триботехнические характеристики фрикционной системы «бронза—водный раствор карбоновых кислот—сталь». Трибологические испытания проводили на машине трения торцевого типа АЕ-5. Для определения размеров частиц продуктов износа проводили седиментационный анализ с использованием дисковой центрифуги CPS Disc Centrifuge Model DC24000. Шероховатость поверхности сервовитной пленки определяли с помощью атомно-силового микроскопа PHYWE. Обнаружено снижение коэффициента трения при увеличении концентраций уксусной и гликолевой кислот и его увеличение при повышении содержания щавелевой кислоты в составе смазочной среды. При увеличении концентрации кислоты в составе смазочной композиции, а также в ряду — щавелевая-уксусная-гликолевая кислоты, степень износа пары трения снижается. При увеличении среднего размера частиц продуктов износа в ряду гликолевая-уксусная-щавелевая кислоты увеличивается коэффициент трения. Сервовитная пленка, формирующаяся в водно-гликолевой среде на поверхности стального диска, содержит в своем составе кислород. Процентное содержание кислорода в пленке зависит от степени диспергирования наноструктурированной системы.

Ключевые слова: коэффициент трения, смазочная среда, карбоновые кислоты, сервовитная пленка, седиментационный анализ, атомно-силовая микроскопия.

The work objective is to study the effect of the alkanoic acids nature on the tribotechnical characteristics of the “bronze—aqueous solution of carboxylic acids—steel” friction system. The tribological tests are carried out on the end-type friction machine AE-5. The sedimentation analysis using the disc centrifuge CPS Disc Centrifuge Model DC24000 is carried out to determine the wear particle size. The surface roughness of the servovite film is determined with the aid of the atomic-force microscope PHYWE. The friction factor fall with increasing the strength of the acetic and glycolic acids, and its growth with the increase of the oxalic acid content in the lubricating medium is observed. When the acid concentration in the lubricant composition and in the oxalic-acetic-glycolic acid series is increasing, the wear factor of the friction couple decreases. With increase in the mean wear particle size in the glycolic-acetic-oxalic acid series, the friction rate increases. The servovite film being formed in the aqueous-glycolic environment on the steel disc surface contains oxygen. The oxygen percentage in the film depends on the specific surface of the nanostructured system.

Keywords: friction rate, lubricating medium, carboxylic acids, servovite film, sedimentation analysis, atomic force microscopy.

Введение. Изучение и контроль явлений, происходящих при граничном трении на молекулярном уровне, влияние природы органической компоненты в составе смазочной композиции на структуру и механические свойства сервовитной пленки, образующейся на контактирующих поверхностях деталей машин в процессе их эксплуатации, является актуальным вопросом в плане создания инновационных смазочных материалов, обеспечивающих эффект безызносности при трении.

* Работа выполнена в рамках инициативной НИР.

** E-mail: vburlakova@donstu.ru, anastasianovik@mail.ru, kaa2307@gmail.com, ekaterina.drogan@gmail.com

*** The research is done within the frame of the independent R&D.

Ранее было изучено влияние природы смазочной среды на возможность реализации избирательного переноса при трении, а также возможности расширения номенклатуры соединений, использование которых в узлах трения приводит к реализации эффекта безызносности [1-2]. Представляется интересным рассмотреть взаимосвязь органических соединений, образующихся при окислении спиртов в зоне фрикционного взаимодействия. Целью настоящей работы являлось изучение взаимосвязи триботехнических характеристик пары трения бронза-сталь с природой карбоновых кислот.

Экспериментальная часть. Трибологические исследования эволюции коэффициента трения проводили на машине трения торцевого типа АЕ-5. Исследовательский комплекс состоял из рабочей части машины трения, представленной в виде ванны из текстолита, в которой расположен и жестко закреплен стальной диск. К внешней части ванны прикреплялся динамометр марки PHYWE Cobra. Узел трения представлял собой стальной образец и три пальца из бронзы, расположенных по окружности под углом 120° друг относительно другу. В качестве смазочной среды выступали водные растворы щавелевой, уксусной и гликолевой кислот различной концентрации.

Размеры частиц продуктов износа определяли с помощью седиментационного анализа[1] на дисковой центрифуге марки CPS Disk Centrifuge DC24000 в водных растворах кислот. Морфологию поверхности и наноструктуру пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) марки PHYWE Compact.

Для установления элементного состава медной пленки использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN MIRA 3 XMU. Определение элементов проводилось с помощью программного обеспечения «AZtec 2.1». Количественный расчет содержания элементов проводился с использованием опции нормализации элементов.

Обсуждение и результаты. Сравнительное изучение длительной эволюции коэффициента трения (μ) от времени при постоянной нагрузке пары трения бронзасталь в водных растворах карбоновых кислот показывает его снижение (рис. 1). Для оценки точности и надежности экспериментальных результатов коэффициента трения рассчитывали доверительный интервал с вероятностью 0,95 (коэффициент Стьюдента равен 3,18244) (рис. 1).

Вид зависимости коэффициента трения от времени является характерным для систем, реализующих избирательный перенос при трении. При этом на поверхности фрикционного взаимодействия образуется сервовитная пленка, обеспечивающая некоторое снижение контактных напряжений в ряду кислот щавелевая-уксусная-гликолевая.

Анализ влияния концентрации карбоновой кислоты в составе смазочной среды на коэффициент трения в паре трения бронза-сталь обнаруживает, что увеличение концентрации уксусной и гликолевой кислот приводит к его снижению, в то время, как увеличение содержания щавелевой кислоты способствует, наоборот, увеличению коэффициента трения (рис. 1).

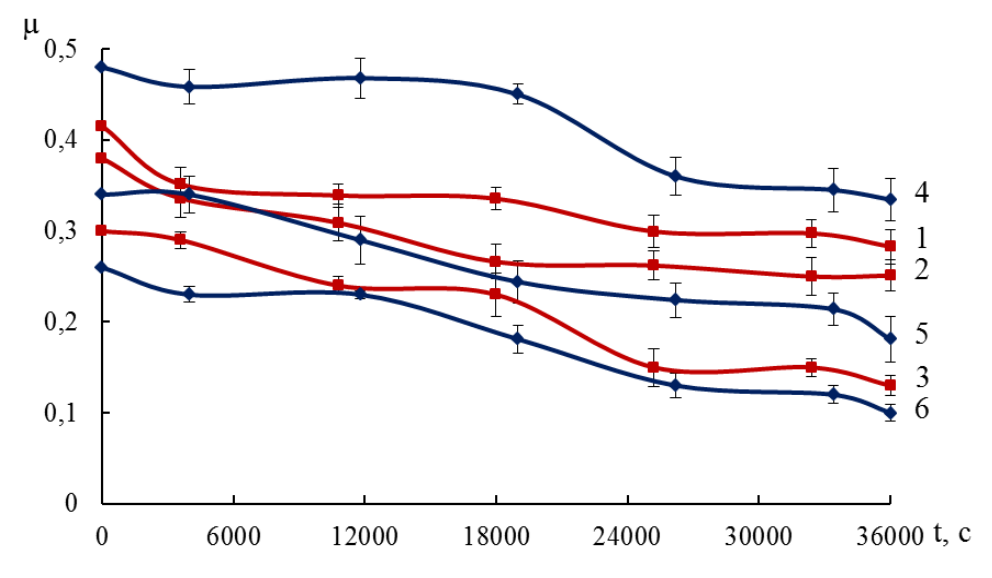


Рис. 1. Эволюция коэффициента трения (μ) от времени (t) в системе «бронза-водный раствор кислоты-сталь» с молярной концентрацией кислот: 1-3—0,1 моль/л; 4-6—0,2 моль/л: 1, 4—щавелевая кислота; 2, 5—уксусная кислота; 3, 6 — гликолевая кислота

Учитывая константу диссоциации щавелевой кислоты, а также возможность ее декарбоксилирования в муравьиную (при трении в которой коэффициент трения пары бронза-сталь значительно выше), при увеличении темпера-

[1] Седиментационный анализ выполнен на оборудовании РЦКП, НОЦ «Материалы» ДГТУ

туры в зоне фрикционного контакта, становится логичным увеличение коэффициента трения в ряду кислот гликолевая – уксусная – щавелевая (табл.1).

Результаты седиментационного анализа свидетельствуют о некотором уменьшении размера частиц износа при увеличении концентрации уксусной кислоты. В растворах гликолевой и щавелевой кислот при увеличении молярной концентрации органической компоненты размер частиц износа значительно увеличивается. Это может быть связано с растворением мелких частиц, комплексообразованием, вследствие чего в продуктах износа остаются, преимущественно, частицы большого размера.

Сравнение степени износа пары трения при увеличении концентрации каждой из кислот показывает, что в растворе щавелевой кислоты, по сравнению с уксусной и гликолевой, количество частиц износа уменьшается, по-видимому, вследствие растворения мелких частиц.

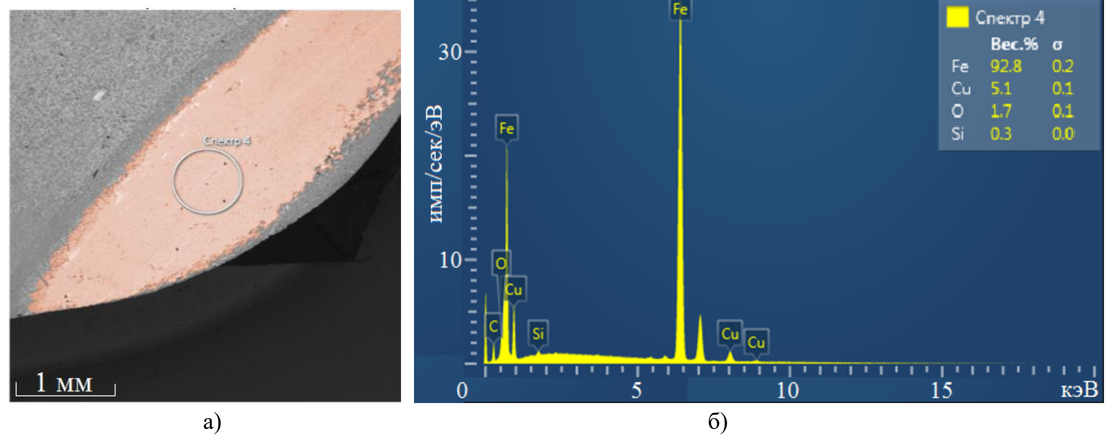
Рассматривая влияние функциональных групп на триботехнические возможности карбоновых кислот, следует отметить, что введение второй функциональной группы в углеводородный радикал молекулы кислоты (гликолевая и щавелевая) должно приводить к увеличению центров адсорбционной активности и снижению коэффициента трения (табл. 1). Однако коэффициент трения в ряду кислот гликолевая-уксусная-щавелевая, как следует из экспериментальных данных, увеличивается. Это может быть связано, в том числе, и с уменьшением вязкости смазочной среды при увеличении размера частиц износа (табл. 1) [3].

Таблица 1

Взаимосвязь коэффициента трения и размера частиц износа

Кислота, тривиальное название	Химическая формула кислоты	Константа диссоциации	Количество Частиц продуктов износа в смазке	Средний размер частиц продуктов износа в смазке, нм	Коэффициент трения
Щавелевая	HOOC-COOH	$380\cdot10^{-4}$	$12{,}1\cdot10^{9}$	326	0,28
Уксусная	H_3C-COOH	$18{,}6\cdot10^{-4}$	$22{,}9\cdot10^{9}$	220	0,25
Гликолевая	HO-CH_2-COOH	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$18{,}4\cdot10^{9}$	150	0,13

Исследование с использованием СЭМ топографии поверхности медной пленки, образующейся в результате фрикционного взаимодействия в водно-гликолевой среде, показывает, что на поверхности стального образца формируется медная пленка в нанометровом диапазоне толщин, что не может препятствовать проникновению электронных лучей в нижние слои материала образца (рис. 2а) [4]. Вследствие этого на EDS-спектре, помимо пиков меди и кислорода, обнаруживаются пики железа верхних слоев подложки (стального диска) (рис. 2б).



а) б)

Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности сервовитной пленки, полученной при трении пары бронза-сталь в водном растворе гликолевой кислоты:
а — изображение сервовитной пленки на поверхности стального образца; б — EDS-спектр

Незначительное содержание кислорода, найденное в составе медной пленки, по-видимому, входящее в состав Cu_2O, является следствием его хемосорбции, степень которой, а, следовательно, и состав пленки, зависят от степени диспергирования наноструктурированной системы меди на поверхности стального диска (рис.2б) [5]. Ранее обнаруженные методом РФЭС нестабильные частицы Cu^+ ($E_{св}2p$=932,7 эВ), а также Cu^0, подтверждают полученные результаты о преимущественном содержании наночастиц меди Cu^0 в составе сервовитной пленки [6]. Такая пленка имеет низкую твердость (по сравнению с твердостью оксидов меди), что приводит к снижению трения. Низкий модуль упругости увеличивает упругие деформации контактной поверхности и уменьшает износ [6, 7]. При этом необходимо отметить, что содержание кислорода в составе медной пленки, полученной при трении в водных растворах щавелевой и уксусной кислот, значительно выше. Следствием этого является увеличение износа (табл. 1).

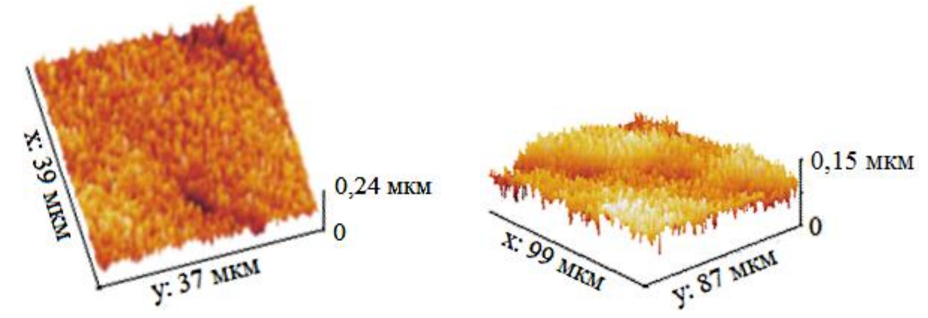


Рис. 3. 3D — визуализация поверхности сервовитной пленки

Анализ топографии поверхности, выполненной с использованием СЭМ, подтверждает ранее полученные в [8] результаты о последовательном послойном переносе меди на поверхность стального диска (рис. 2). Как видно из рис. 3, образующаяся при трении медная пленка, характеризуется наличием определенного числа глубоких проколов и обладает достаточной пористостью, что является особенностью избирательного переноса [9-11].

Сопоставление топографии поверхности сервовитной пленки, полученной с использованием АСМ, показывает, что пленка имеет глобулярную структуру с размахом по высоте более 25 нм (рис. 4) [12].

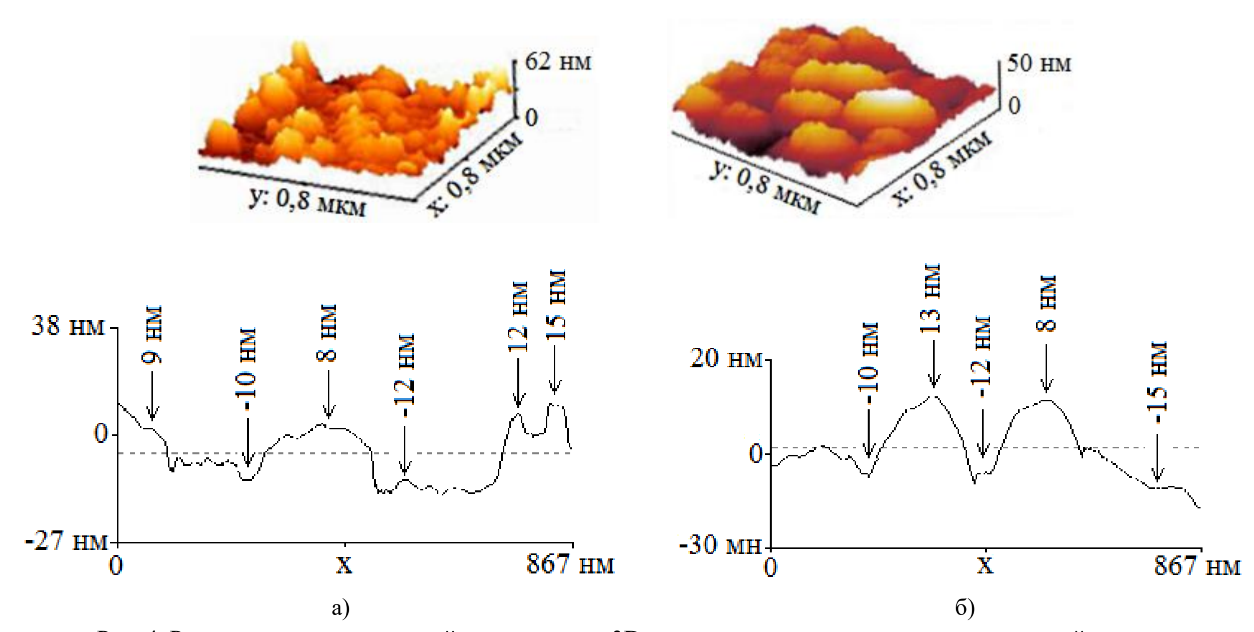


Рис. 4. Результаты атомно-силовой микроскопии: 3D — визуализация поверхности сервовитной пленки, формирующейся при трении бронзы по стали в водных растворах кислот: а — щавелевая; б — гликолевая

При трении в водно-гликолевых средах, по сравнению с водными растворами щавелевой и уксусной кислот, расстояние между кластерами меди на поверхности стального образца уменьшается, плотность покрытия поверхности сервовитной пленкой увеличивается, уменьшается шероховатость, происходит выглаживание микронеровностей, что способствует снижению трения между контактными поверхностями (рис. 4).

Выводы. Таким образом, при трении бронзы по стали в водных растворах карбоновых кислот обнаружена зависимость коэффициента трения от концентрации органической компоненты и ее природы в составе смазочной среды. Выявлено снижение коэффициента трения в ряду кислот щавелевая- уксусная-гликолевая. Результаты АСМ и

СЭМ подтверждают выводы о влиянии структуры поверхности пленки на триботехнические характеристики трибопары. Показано, что увеличение содержания кислорода в составе сервовитной пленки снижает ее триботехнические возможности.

Библиографический список

1. Гаркунов, Д. Н. Триботехника (износ и безызносность) / Д. Н. Гаркунов. — Москва : Издательство МСХА, 2001 — 616 с.

2. Косогова, Ю. П. Нанотрибоэлектрохимические технологии при реализации эффекта безызносности в водно-спиртовых средах: автореф. канд. техн. наук/ Ю. П. Косогова. — Ростов-на-дону : Издательский центр ДГТУ, 2009. — 23 с.

3. Wu, Y. Y. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives / Y. Y. Wu, W. C. Tsui, T. C. Liu // Wear. — 2007. — Vol. 262. — P. 819–825

4. Padgurskas, J. Tribological running-in investigation and surface analysis of copper coats made by electro-impulsive spraying / J. Padgurskas, R. Rukuiža, V. Jankauskas, A. Andriušis, A. Žunda // Surface & Coatings Technology. — 2011. — Vol. 205. — P. 3328–3333.

5. Стадниченко, А. И. Исследование наноструктурированных пленок оксида меди CuO методами РФЭС, УФЭС и СТМ / А. И. Стадниченко, А. М. Сорокин, А. И. Боронин // Журнал структурной химии. — 2008. — Т. 49, № 2. — С. 353–359

6. Yu, H. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant / H. Yu, Y. Xu, P. Shi, X. Wang, Q. Liu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2006. — Vol. 18. — P. 636–641.

7. Zhang, Y. S. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper / Y. S. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu // Wear. — 2006. — Vol. 260. — P. 942–948

8. Бурлакова, В. Э. Трибоэлектрохимия эффекта безызносности / В. Э. Бурлакова. — Ростов-на-Дону : Издательский центр ДГТУ, 2005. — 209с.

9. Стогний, А. И. Применение АСМ для анализа морфологии поверхности ультратонких металлических пленок / А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий // БелСЗМ-5, г. Минск, 7-8 окт. 2002. — С. 109–111.

10. Achanta, S. Friction mechanisms at the micro-scale / S. Achanta, T. Liskiewiez, D. Drees // Tribology International — 2009. — Vol. 42. — P. 1792–1799.

11. Kah-Yoong Chan. Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique / Chan Kah-Yoong, Teo Bee-San // Microelectronics Journal. — 2006. — Vol. 37. — P. 1064–1071.

12. Акимов, В. В. Применение сканирующей зондовой микроскопии для исследования ультрадисперсных минеральных систем / В. В. Акимов, И. Н Герасимов, С. В. Липко // Вестник отделения наук о Земле РАН. — 2006, №1(24). — С. 5–9.

References

1. Garkunov, D.N. Tribotekhnika (iznos i bezyznosnost') [Triboengineering (wear and wearlessness).] Moscow: Izdatel'stvo MSKhA, 2001, 616 p. (in Russian).

2. Kosogova, Y.P. Nanotriboelektrokhimicheskie tekhnologii pri realizatsii effekta bezyznosnosti v vodno-spirtovykh sredakh: avtoref. kand. tekhn. nauk. [Nano Tribo Electrochemical technologies under the implementation of wearlessness effect in aqueous-alcoholic media: Cand.Sci. (Eng.) diss., author's abstract.] Rostov-on-Don: DSTU Publ. Centre, 2009, 23 p. (in Russian).

3. Wu, Y.Y., Tsui, W.C., Liu, T C. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. Wear, 2007, vol. 262, iss. 7-8, pp. 819–825.

4. Padgurskas, J., Rukuiža, R., Jankauskas, V., Andriušis, A., Žunda, A. Tribological running-in investigation and surface analysis of copper coats made by electro-impulsive spraying. Surface & Coatings Technology, 2011, vol. 205, iss. 10, pp. 3328–3333.

5. Stadnichenko, A.I., Sorokin, A.M., Boronin, A.I. Issledovanie nanostrukturirovannykh plenok oksida medi CuO metodami RFES, UFES i STM. [XPS, UPS and STM study of the nanostructured CuO films.] Journal of structural chemistry, 2008, vol. 49, no. 2, pp. 353–359 (in Russian).

6. Yu, H., Xu, Y., Shi, P., Wang, X., Liu, Q. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, vol. 18, iss. 3, pp. 636–641.

7. Zhang, Y.S., Han, Z., Wang, K., Lu, K. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper. Wear, 2006, vol. 260, iss. 9-10, pp. 942–948.

8. Burlakova, V.E. Triboelektrokhimiya effekta bezyznosnosti. [Tribo Electrochemistry of wearlessness effect.] Rostov-on-Don: DSTU Publ. Centre, 2005, 209 p. (in Russian).

9. Stogniy, A.I., Novitskiy, N.N. Primenenie ASM dlya analiza morfologii poverkhnosti ul'tratonkikh metallicheskikh plenok. [Application of AFM to analyze the surface morphology of the ultra thin metal films.] Minsk: Bel. Seminar on Scanning Probe Microscopy, 2002, 7-8 Oct., pp. 109–111 (in Russian).

10. Achanta, S., Liskiewiez, T., Drees, D. Friction mechanisms at the micro-scale. Tribology International, 2009, vol. 42, iss. 11-12, pp. 1792–1799.

11. Kah-Yoong Chan, Teo Bee-San. Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique. Microelectronics Journal, 2006, vol. 37, iss. 10, pp. 1064–1071.

12. Akimov, V.V., Gerasimov, I.N., Lipko, S.V. Primenenie skaniruyushchey zondovoy mikroskopii dlya issledovaniya ul'tradispersnykh mineral'nykh sistem. [Application of scanning probe microscopy to study ultradisperse mineral systems.] Vestnik otdeleniya nauk o Zemle RAN, 2006, no. 1(24), pp. 5–9 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.09.2015
Сдана в редакцию 21.09.2015
Запланирована в номер 24.09.2015